

## 2A4b 最適化された複素基底関数による光イオン化断面積の量子化学計算

(慶大理工) ○森田 将人、藪下 聡

morita@sepia.chem.keio.ac.jp

**【序】**原子、分子の光イオン化は、物理化学分野の実験研究において最も頻繁に扱う現象の1つである。しかし、光イオン化断面積の絶対値を正確に測定することは現在でも大きな課題であり、理論計算と実験の密接な協力が必要な領域である。また、相対値で十分な議論ができる場合でも、光電子分光法等により得られるスペクトルと比較するためには、光子エネルギー依存性を反映したピーク強度を算出する必要がある。本研究では、振動数依存分極率の変分的安定性と複素座標変換に伴う解析性を利用した計算を行い、光イオン化断面積の計算に必要な連続状態波動関数の情報を効率良く抽出する手法の開発とその一般分子への応用を目的とする。これまでに我々は、従来の手法よりも劇的に連続状態用の基底関数の数を削減することが可能であることを示してきた。

**【理論】**光イオン化断面積と振動数依存分極率の虚部の間には(1)の関係が成立する(velocity form)。

$$\sigma(\omega) = - (4\pi/c\omega) \text{Im} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle \Phi_i | \mu (E_i + \omega - H_e + i\varepsilon)^{-1} \mu | \Phi_i \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\omega$  は光子の角振動数、 $H_e$  は全電子系の Hamiltonian、 $\Phi_i$  と  $E_i$  は始状態の波動関数及びそのエネルギーである。振動数依存分極率は(2)の汎関数の停留点における表現として与えられる。

$$\alpha[\chi, \chi'] = -(\mu\Phi_i, \chi) - (\chi', \mu\Phi_i) + (\chi', (E_0 + \omega - H)\chi) \quad (2)$$

式の丸括弧は複素座標変換により生じた複素成分の複素共役は取らないことを意味する。本研究の具体的計算では、複素基底関数法<sup>[1]</sup>を用いて振動数依存分極率に対する有限離散和の近似式を用いた。これにより連続状態用の複素基底関数の軌道指数をパラメータとする変分計算を行うことができる。

**【結果及び考察】**  $\text{H}_2$ (核間距離 1.4 a.u.)の  $1^1_g^+ \rightarrow 1^1_u, 1^1_g^+ \rightarrow 1^1_u$  過程からなる光イオン化の全断面積の結果を示す(図 1.)。束縛状態には各水素原子核上に  $10s[7s]5p_z$ 、分子中心に  $5s$  を用い、連続状態には1個の複素  $2p$  型基底関数を各水素原子核上に置きその軌道指数を最適化した。Samson らの実験値<sup>[2]</sup>と良く一致し、分子に対しても連続状態用の複素基底関数を大幅に削減することができる。ただし分子系では、ある特定の対称性を持つ連続状態波動関数を考える場合でも、様々な軌道角運動量を持つ AO(基底関数)の線形結合で表現され得るので、系、幾何構造、光子エネルギー領域に応じてどの軌道角運動量の基底関数を選ぶかは自明ではない。例として、 $\text{H}_2^+$ (核間距離 2.0 a.u.)の  $1^1_g \rightarrow k^1_u$  過程の光イオン化断面積の結果を示す(図 2.)。束縛状態用に  $7s4p_z2d_{z^2}$  を各水素原子核上に用いて、連続状態用の複素基底関数として各水素原子核上に1個の  $p_z$  型関数を用いた場合、 $1s2p_z2d_{z^2}$  を用いた(軌道指数の大きさの比:  $s=8.0, p=1.0, 0.5, d=1.0, 0.5$ )場合を示した。基底関数選択により結果が大きく変わり、応用に際しての課題も明らかになった。

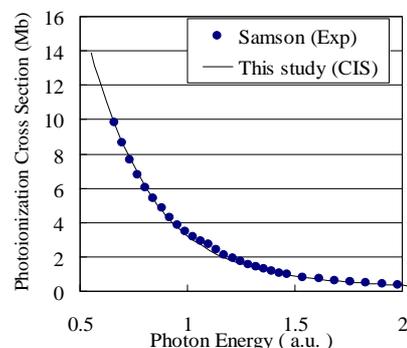


図 1.  $\text{H}_2$  光イオン化断面

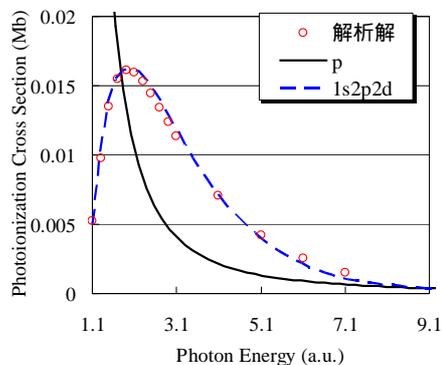


図 2.  $\text{H}_2^+$  光イオン化断面

[1] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, Phys. Rev A **31** 624 (1985), [2] J. A. R. Samson et. al., J. Opt. Soc. Am. B **11**, 277 (1994)